



①9 **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 57 325 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 09 D 183/04**  
C 09 D 7/12  
C 23 F 15/00  
B 05 D 7/16

⑲ Aktenzeichen: 199 57 325.5  
⑳ Anmeldetag: 29. 11. 1999  
㉑ Offenlegungstag: 31. 5. 2001

**DE 199 57 325 A 1**

⑦1 Anmelder:  
FEW Chemicals GmbH Wolfen, 06766 Wolfen, DE  
  
⑦4 Vertreter:  
v. Bezold & Sozien, 80799 München

⑦2 Erfinder:  
Auer, Friedrich, Dr., 04509 Delitzsch, DE; Roth,  
Christoph, Dr., 06118 Halle, DE; Harenburg, Jens,  
Dr., 06766 Wolfen, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤4 Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung von Schutzschichten für Metalle

⑤7 Es wird eine Beschichtungszusammensetzung für transparente, mechanisch stabile Korrosionsschutzschichten für Metalle beschrieben, die als Haftvermittler ein Bis(silylorganyl)sulfid enthält. Die Beschichtungslösung ist ein Hydrolyse- und Kondensationsprodukt einer Mischung aus 20-90 Mol-% eines oder mehrerer Metall- oder Halbmetailalkoxide, 10-80 Mol-% eines oder mehrerer hydrolysierbarer Organosilane, 0,05-10 Mol-% eines oder mehrerer Bis(silylorgano)sulfide, 0-3 Mol-% eines oder mehrerer Organosilane mit fluorhaltiger Seitenkette, und 0-10 Mol-% eines im verwendeten Lösungsmittel löslichen Reduktionsmittels. Die Beschichtungszusammensetzung eignet sich zur Beschichtung von Metallen mit thermischer Härtung, man erhält gute Benetzung und Haftung auf verschiedensten Metallen. Trotz geringer Schichtdicke bildet die Beschichtung einen wirksamen Korrosionsschutz, der 72 Stunden Salzsprühtest unbeschadet übersteht.

**DE 199 57 325 A 1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung einer Beschichtungslösung zur Erzeugung einer abriebbeständigen Schutzschicht gegen Korrosion auf Metallen, insbesondere Nichteisen-Metallen, sowie ihre Anwendung.

Zum Schutz von metallischen Werkstoffen vor Korrosion haben sich verschiedene Methoden der Oberflächenbehandlung etabliert. Neben der Beschichtung des Metalles mit Schutzanstrichen finden vor allem die elektrolytische Abscheidung unedler Metalle wie Aluminium, Titan, Magnesium ("Anodisierung"), die Chromatierung sowie die Phosphatierung Verwendung. Diese Verfahren sind in der Praxis allerdings mit Nachteilen behaftet:

Die Anodisierung fordert einen hohen Energieaufwand und die Phosphatierung stellt ohne weiteren Verfahrensschritt oft keinen ausreichenden Korrosionsschutz dar. Die Chromatierung ist wegen der Verwendung toxischer und cancerogener Chrom(VI)-Verbindungen aus ökologischer Sicht problematisch und wird aus diesem Grund in abschbarer Zeit aufgrund strengerer Gesetze aus der Anwendung verdrängt werden.

Alternativ zu den drei diskutierten Methoden haben sich daher Beschichtungen auf Polymerbasis als Korrosionsschutz durchgesetzt, die das Metall nicht chemisch verändern, sondern so gut wie möglich von seiner Umgebung abtrennen. Als solche haben Polysiloxane verbreitete Anwendung gefunden, da sie gegenüber herkömmlichen organischen Polymeren über eine Reihe von vorteilhaften Charakteristiken verfügen:

- 1) Aufgrund ihres höheren Quervernetzungsgrades bilden Polysiloxane besonders dichte Netzwerke, die eine sehr gute Sperrwirkung gegen korrosionsverursachende Substanzen wie Wasser, Sauerstoff,  $\text{SO}_2$ , usw. besitzen.
- 2) Durch die gegenüber organischen Polymeren höhere mechanische Härte und Stabilität führen mechanische Einwirkungen weniger leicht zu Verletzungen der Schutzschicht, an denen die Korrosion ansetzen kann.
- 3) Die notwendigen Schichtdicken sind erheblich geringer als bei organischen Systemen, wodurch die Masshaltigkeit und die optische Erscheinung von Bauteilen erhalten werden kann und Deformationen des Substrates weniger zur Rissbildung führen.
- 4) Die Zersetzungstemperatur ist bedeutend höher als die der meisten organischen Polymere.
- 5) Die Modifizierung von Polysiloxanen mit organischen Gruppen erlaubt eine Hydrophobierung der Beschichtung, wodurch die Permeation von Wasser durch die Schicht weiter erschwert wird.

Einige unedle Metalle und Metallegierungen wie z. B. Eisen, Aluminium, Magnesium, Zink, Stahl, bilden an Luft auf ihrer Oberfläche eine Oxidschicht, die die kovalente Anbindung von Polysiloxanschichten über Metall-Sauerstoff-Silizium-Bindungen ermöglicht und damit eine ausreichende Haftung der Beschichtung auf dem unvorbehandelten Metall gewährleistet. Im Gegensatz dazu bilden andere Metalle und Legierungen wie z. B. Gold, Silber, Chrom, Nickel, Messing, gar keine bzw. keine zur Anbindung von Siloxanen geeignete Oxidschicht, so dass oft keine ausreichende Benetzung bzw. Haftung durch eine Polysiloxanschicht erzielt werden kann.

Eine Lösung dieses Problems liegt in der Verwendung von organo-funktionalisierten Silanen mit hydrolysierbaren Gruppen, die einerseits über eine geeignete funktionelle Gruppe mit der Metalloberfläche wechselwirken können

und andererseits mittels Silanol-Gruppen kovalent in die Siloxan-Matrix eingebunden werden. Solche Reagenzien können sowohl als "Primer" zur Vorbehandlung der zu beschichtenden Oberfläche verwendet werden, als auch als haftvermittelnde Komponente der Beschichtungsmischung zugesetzt werden. Als funktionelle Gruppen zur Anbindung auf die Oberfläche von Edelmetallen eignen sich insbesondere basische Gruppen mit chemisch "weichen" Elementen als Lewis-Base. Als Haftverbesserer haben sich daher Thiol-funktionalisierte Monomere, insbesondere hydrolysierbare 3-Mercaptopropylsilane für Metall-Schutzschichten auf Polysiloxan-Basis, etabliert. Ebenso werden solche Verbindungen auch zur Anbindung von organischen Polymeren auf der Oberfläche unedler Metalle genutzt, da sich die Siloxan-Gruppe mit der Oxidschicht und die Thiol-Gruppe mit funktionellen Gruppen des Polymers verbindet.

Ein wesentlicher Nachteil bei der Anwendung dieser Verbindungen liegt aber darin, dass sie bei der Verarbeitung übelriechende und gesundheitsgefährdende Dämpfe entwickeln. Als Alternative zu den Thiolen werden in einer Offenlegungsschrift (DE 28 38 495 A1) zu Beschichtungslösungen für Silber und Gold Silanolalkyl-funktionalisierte Methylthioether bzw. Carboxylatoethylthioether beschrieben. Diese Verbindungen werden aber im Gegensatz zu Mercaptopropylsilanen nicht im großtechnischen Massstab hergestellt und sind demzufolge unwirtschaftlich und für eine Anwendung des Korrosionsschutzes in grossen Mengen nicht geeignet. Bis(silylorgano)sulfide dagegen wurden bisher nur in Klebstoffen für Polymere auf Edelmetalloberflächen und als Haftvermittler in Kieselsäure-verstärkten Kautschuken verwendet.

Die Aufgabe der Erfindung ist es, eine verbesserte Beschichtungszusammensetzung mit den erwähnten positiven Eigenschaften von Polysiloxan-Überzügen zur Verfügung zu stellen, die insbesondere ohne Verwendung von übelriechenden und toxischen Mercaptosilanen oder teuren Alkyl(silyl-organyl)thioethern die Herstellung von Schichten mit guter Haftung auf den verschiedensten Metalloberflächen, u. a. auch auf Nickel, Silber und Gold ermöglicht.

Diese Aufgabe wird durch eine Beschichtungszusammensetzung mit den Merkmalen gemäß Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen und Verwendungen der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

Die Erfindung basiert insbesondere auf der Verwendung von Bis(silyl-organo)sulfid als Haftvermittler zwischen Metalloberfläche und Polysiloxan.

Beschichtungslösungen gemäß der Erfindung werden hergestellt durch Hydrolyse und partielle Kondensation in einem organischen Lösungsmittel von

- A) 20–90 Mol-% eines oder einer Mischung mehrerer Metall- oder Halbmetallalkoxide der allgemeinen Formel  $\text{M}(\text{OR}^1)_n$  ( $\text{M} = \text{B}, \text{Al}, \text{Si}, \text{Ti}, \text{Zr}$ ;  $\text{R}^1 = \text{Alkyl } \text{C}_1\text{--C}_{10}, \text{Aryl}, \text{Acyl}, \text{Alkoxyalkyl}$ ), sowie Hydrolyse- und Kondensationsprodukte davon,
- B) 10–80 Mol-% eines oder einer Mischung mehrerer Organosilane der allgemeinen Formel  $\text{R}^2_n\text{Si}(\text{OR}^3)_{4-n}$  ( $\text{R}^2 = \text{Alkyl } \text{C}_1\text{--C}_{20}, a = 1\text{--}3, \text{R}^3 = \text{Alkyl } \text{C}_1\text{--C}_{10}, \text{Aryl}, \text{Acyl}, \text{Alkoxyalkyl}$ ), sowie Hydrolyse- und Kondensationsprodukte davon,
- C) 0,05–10 Mol-% eines oder mehrerer schwefelhaltiger Organodisilane der allgemeinen Formel  $[(\text{R}^4\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_c]_b\text{Si}(\text{CH}_2)_d\text{S}_d$  ( $\text{R}^4 = \text{Alkyl } \text{C}_1\text{--C}_{10}, \text{Acyl}, \text{Alkoxyalkyl}, \text{Aryl}$ ;  $\text{R}^5 = \text{Alkyl } \text{C}_1\text{--C}_{10}, \text{Aryl}$ ;  $b = 0\text{--}2$ ;  $c = 1\text{--}8$ ;  $d = 1\text{--}12$ ), sowie Hydrolyse- und Kondensationsprodukte davon,
- D) 0–3 Mol-% eines oder mehrerer Organosilane mit fluorhaltiger Seitenkette, sowie Hydrolyse- und Kon-

densationsprodukte davon, sowie gemischte Kondensationsprodukte der Komponenten A) bis D) in den angegebenen Verhältnissen, E) 0-10 Mol-% eines im verwendeten Lösungsmittel löslichen Reduktionsmittels.

Als Lösungsmittel können alle Solventien zum Einsatz kommen, die mit Wasser und den verwendeten Ausgangsverbindungen mischbar sind. Bevorzugt sind hierbei solche, die keinen extrem hohen Siedepunkt besitzen, die nicht toxisch oder cancerogen sind, die gute Filmbildungseigenschaften besitzen und im grosstechnischen Massstab kostengünstig angeboten werden. Dieses Anforderungsprofil wird am besten von Ketonen und Alkoholen, insbesondere Aceton, Butanon, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol und n-Butanol sowie deren Mischungen erfüllt.

Zur Hydrolyse wird Wasser mindestens halbstöchiometrisch bezogen auf hydrolysierbare Gruppen, bevorzugt aber stöchiometrisch oder überstöchiometrisch zugegeben, um eine vollständige Hydrolyse zu gewährleisten.

Als Katalysatoren für Hydrolyse und Kondensation können alle gängigen, im jeweiligen System löslichen Säuren und Basen eingesetzt werden, bevorzugt wird die Bildung von Korrosionsschutzschichten aber sauer katalysiert, da durch saure Katalyse kompakte, unporöse Materialien erhalten werden. Insbesondere werden stark dissoziierende, nicht oxidierende Säuren bevorzugt, die die Bildung von stabilen Solen begünstigen. Als Metall- bzw. Halbmetall-Alkoxide werden bevorzugt Tetraalkoxysilane und insbesondere Tetraethylorthosilikat ("TEOS") eingesetzt. Die anderen beschriebenen Alkoxide eignen sich, um in Mischungen mit Silanen Eigenschaften des resultierenden Materials wie Haftungsverhalten, Polarität, Quervernetzungsgrad, Temperaturstabilität, Flexibilität, usw. zu variieren.

Die verwendeten Organysilane sind bevorzugt Alkenyl-, Phenyl- oder Alkylsilane, insbesondere Alkylsilane, die eine Hydrophobierung der Schicht bewirken und damit die Benetzung unpolarer Oberflächen begünstigen und die Permeation von Wasser durch die Schicht minimieren. Bei der Beschichtung polarer Oberflächen kann es aber von Vorteil sein, Organysilane mit polaren funktionellen Gruppen im organischen Teil einzusetzen, um Oberflächenhaftung, Quervernetzung und Verarbeitungstemperatur zu optimieren. Beispiele für solche polaren Gruppen sind Epoxy-, Amino-, Aminoalkylamino-, Methacryl-, Acryl-, Isocyanato-, Cyanato-, Carboxylato- und Chloro-Gruppen.

Das Verhältnis zwischen Alkoxiden (A) und Organysilanen (B) bestimmt den Vernetzungsgrad des resultierenden Materials und damit dessen Trocknungsverhalten und Flexibilität. Auf diese Weise kann die Flexibilität der Beschichtung derjenigen des Substrates angepasst werden.

Die Bis(silyl-organo)sulfide können der Reaktionsmischung schon am Beginn der Hydrolyse zugesetzt werden, es ist aber vorteilhaft, sie erst zuzugeben, nachdem die Hydrolyse und Kondensation der Komponenten A) und B) schon weitgehend abgelaufen ist (bei Raumtemperatur bevorzugt nach mindestens 3 Tagen), so dass die haftvermittelnden Schwefelgruppen nur auf der Oberfläche (und nicht im Volumen) der gebildeten Solpartikel vorliegen. Auf diese Weise wird eine optimale Nutzung des Haftvermittlers gewährleistet.

Da einerseits die Korrosionsgeschwindigkeit bei beschichteten Metallen abhängt von der Permeationsgeschwindigkeit von angreifenden Medien (wie Sauerstoff, Wasser, SO<sub>2</sub>, etc.) durch die Schutzschicht und andererseits der erste Schritt des Permeationsvorganges die Adsorption von Molekülen auf der Beschichtungsfläche ist, kann das Korrosionsverhalten durch antiadhäsive Ausrüstung der

Schutzschicht weiter verbessert werden. Ausserdem führt eine antiadhäsive Oberfläche zu vermindertem Anhaften von unerwünschten Ablagerungen, wodurch ein frühzeitiger Verschleiss der Schicht infolge von Abrieb durch Schmutzpartikel oder durch häufige mechanische Reinigung wirkungsvoll verhindert wird.

Besonders geeignete Additive zur Verminderung der Oberflächenenergie und damit zur Erzielung eines antiadhäsiven Effektes sind Moleküle mit perfluorierten organischen Gruppen. Insbesondere eignen sich hydrolysierbare Silane mit fluorierten Seitenketten, um Polysiloxanmaterialien mit antiadhäsiven Oberflächen auszustatten. Optional kann die Beschichtungszusammensetzung dieser Erfindung daher auch geringe Mengen an Silyl-funktionalisierten fluororganischen Verbindungen enthalten.

Um Reste von durch die Schicht diffundierenden Oxidationsmitteln zu reduzieren, bevor sie an der Metalloberfläche ankommen, kann es vorteilhaft sein, der Beschichtungslösung zusätzlich ein im verwendeten Solvens lösliches Reduktionsmittel zuzusetzen. Verbindungen, die sich als korrosionsinhibierende Reduktionsmittel bewährt haben, sind z. B. Thioharnstoff und seine Derivate, Alkylamine, Nitrite, Sulfoxide usw.

Im Gegensatz zu den übelriechenden und gesundheits-schädlichen Mercaptoorganysilanen besitzen die hier erstmalig als Haftvermittler in einer Korrosionsschutzbeschichtung eingesetzten Bis(silylorgano)sulfide einen erheblich geringeren Dampfdruck, einen schwächeren Eigengeruch und eine bedeutend geringere Toxizität [z. B. LD50 (oral rat) = 16,4 g/kg für Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid (40372-72-3) gegenüber LD50 (oral rat) = 2,38 g/kg für Mercaptopropyltrimethoxysilan (4420-74-0)]. Hierdurch wird das Gefährdungspotential für den Menschen erheblich verringert.

Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid (40372-72-3, Handelsname Degussa "Si69®") ist ein grossindustriell produziertes Standardprodukt und als solches leicht verfügbar und kostengünstig zu erwerben, wodurch sich aus seiner Verwendung anstelle der erwähnten Mercaptopropylsilane auch keine wirtschaftlichen Nachteile ergeben. Die haftverbessernde Wirkung tritt schon bei relativ geringen Anteilen an Bis(silylalkyl)sulfid ein, so dass der Anteil des Haftvermittlers an den Gesamtkosten der Beschichtung klein ist.

Mit der beschriebenen Beschichtungslösung lassen sich dünne, transparente, flexible, mechanisch beständige, korrosionsinhibierende Schutzschichten auf den verschiedensten Metallen und Metalllegierungen (oder metallisierten Festkörperoberflächen) realisieren. Der Auftrag der Beschichtung kann in verschiedenen Techniken wie Tauchen, Sprühen, Rakeln, Fluten usw. erfolgen. Die Schutzschichten und ihre Herstellung sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

#### Ausführungsbeispiele

##### Beispiel 1

In einem Erlenmeyerkolben (300 ml) wurden 200 ml iso-Propanol, 40 ml Tetraethylorthosilikat ("TEOS", 179,1 mmol), 10 ml Isobutyltrimethoxysilan ("IBTMO", 52,3 mmol), 12,5 ml destilliertes Wasser und 12,5 ml 0,1 N Trifluoressigsäure (1,25 mmol) gemischt und drei Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach drei Tagen werden zu 60 ml des gebildeten Soles 3 ml einer Lösung von 10 Volumen-% Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid ("Si69", 0,6 mmol) in Aceton zugegeben und die Mischung eine Stunde gerührt. Nach einem Tag Lagerung bei Raumtemperatur ist die Lösung gebrauchsfertig.

## Beispiel 2

Analog Beispiel 1, aber hydrolysiert mit 10 ml destilliertem Wasser und 10 ml 0,1 N ortho-Phosphorsäure.

## Beispiel 3

Analog Beispiel 1, zusätzlich werden zu 60 ml des gebildeten Soles mit 3 ml einer Lösung von 10 Volumen-% Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid ("Si69", 0,6 mmol) in Aceton 0,15 ml Heptafluorobutyramidopropyltriethoxysilan zugegeben. Nach einem Tag Lagerung bei Raumtemperatur ist die Lösung gebrauchsfertig.

## Beispiele 4–11

Kleinbauteile aus verschiedenen Metalllegierungen wurden in Lösung aus Beispiel 1 getaucht, danach 10 Minuten an der Luft getrocknet und anschliessend 25 Minuten bei 130°C ausgehärtet. Die Metalllegierungen waren im Einzelnen:

- 4) Messing (CuZn39Pb)
- 5) Messing (CuZn), vernickelt
- 6) Aluminium (AlCuBiPb)
- 7) Aluminium (AlCuMgPb)
- 8) Stahl (9SMnPb)
- 9) Stahl (9SMnPb), verzinkt und blauchromatiert
- 10) Zinkdruckguss (GD-ZnAl4Cu1)
- 11) Zinkdruckguss (GD-ZnAl4Cu1), verzinkt und blauchromatiert.

Auf allen Teilen wurde gute Benetzung und Haftung erzielt. Alle so beschichteten Metallteile wurden folgenden Korrosionstests unterworfen:

- A) Warm-kalt-Auslagerung (120°C/-20°C)
- B) Feuchtwechselklima-Test (DIN 50017)
- C) Kasternich-Test (DIN 50018)
- D) Salzsprühnebel-Test (DIN 50021).

Die Prüflinge (6–11) zeigten keine Veränderung nach 50 Zyklen von Test A) und keinerlei Korrosionserscheinungen nach je 72 Stunden der Tests B, C und D.

## Beispiele 12–19

Die Kleinbauteile aus den unter 4)–11) genannten Metalllegierungen wurden in Lösung aus Beispiel 3 getaucht, danach 10 Minuten an der Luft getrocknet und anschliessend 25 Minuten bei 130°C ausgehärtet:

- 12) Messing (CuZn39Pb)
- 13) Messing (CuZn), vernickelt
- 14) Aluminium (AlCuBiPb)
- 15) Aluminium (AlCuMgPb)
- 16) Stahl (9SMnPb)
- 17) Stahl (9SMnPb), verzinkt und blauchromatiert
- 18) Zinkdruckguss (GD-ZnAl4Cu1)
- 19) Zinkdruckguss (GD-ZnAl4Cu1), verzinkt und blauchromatiert.

Die Oberflächenenergie der Bauteile verringerte sich durch die Beschichtung um 2–12 mN/m, im Einzelnen:

- 12) von 44 auf 32 mN/m, 13) von 38 auf 36 mN/m, 14) von 43 auf 37 mN/m, 15) von 45 auf 36 mN/m, 16) von 45 auf 36 mN/m, 17) von 44 auf 32 mN/m, 18) von 45 auf 35 mN/m, 19) von 41 auf 32 mN/m.

## Beispiel 20

Eine mit Gold beschichtete Polycarbonat-Platte wurde in

Lösung aus Beispiel 2 getaucht, danach 5 Minuten an der Luft getrocknet und anschliessend 30 Minuten bei 120°C ausgehärtet. Es wurde eine harte, transparente Schicht mit einer Gitterschnitt-Haftung von 100% erhalten.

## Beispiel 21

Eine mit Silber beschichtete Polyester-Folie wurde in Lösung aus Beispiel 2 getaucht, danach 5 Minuten an der Luft getrocknet und anschliessend 30 Minuten bei 120°C ausgehärtet. Es wurde eine harte, transparente Schicht mit einer Gitterschnitt-Haftung von 100% erhalten.

## Beispiel 22

Lösung aus Beispiel 2 wurde auf Polyethylenterephthalat-Folie gegossen (Nassschichtdicke 22 µm), bei 90°C fixiert und 10 Minuten bei 130°C ausgehärtet. Es wurde eine transparente Schicht erhalten. Der Oberflächenglanz (20°) dieser Folie ging nach 100 Zyklen Taber-Abraser-Test (2,5 N, CS10, DIN 52347) um 5,4% des Anfangswertes zurück, gegenüber 81,0% Glanzverlust für unbeschichtetes Polyethylenterephthalat.

## Patentansprüche

1. Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung einer abriebbeständigen Schutzschicht gegen Korrosion auf Metallen, **gekennzeichnet durch** eine Mischung mit den folgenden Stoffmengenverhältnissen:

- A) 20–90 Mol-% eines oder einer Mischung mehrerer Metall- oder Halbmetallalkoxide der allgemeinen Formel  $M(OR^1)_n$  ( $M = B, Al, Si, Ti, Zr$ ;  $R^1 = \text{Alkyl } C_1-C_{10}, \text{ Aryl, Acyl, Alkoxyalkyl, } n = 3-4$ ), sowie Hydrolyse- und Kondensationsprodukte davon,
- B) 10–80 Mol-% eines oder einer Mischung mehrerer Organosilane der allgemeinen Formel  $R^2_aSi(OR^3)_{4-a}$  ( $R^2 = \text{Alkyl } C_1-C_{20}, a = 1-3, R^3 = \text{Alkyl } C_1-C_{10}, \text{ Aryl, Acyl, Alkoxyalkyl}$ ), sowie Hydrolyse- und Kondensationsprodukte davon, und
- C) 0,05–10 Mol-% eines oder mehrerer schwermetallhaltiger Organosilane der allgemeinen Formel  $[(R^4O)_{3-b}(R^5)_bSi(CH_2)_c]_dS_d$  ( $R^4 = \text{Alkyl } C_1-C_{10}, \text{ Acyl, Alkoxyalkyl, Aryl; } R^5 = \text{Alkyl } C_1-C_{10}, \text{ Aryl; } b = 0-2; c = 1-8; d = 1-12$ ), sowie Hydrolyse- und Kondensationsprodukte davon, und gemischte Kondensationsprodukte der Komponenten A) bis C).

2. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, die zusätzlich als Komponente D) bis zu 3 Mol-% eines oder mehrerer Organosilane mit fluorhaltiger Seitenkette, sowie Hydrolyse- und Kondensationsprodukte davon, enthält.

3. Beschichtungszusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 oder 2, die zusätzlich als Komponente E) bis zu 10 Mol-% eines im verwendeten Lösungsmittel löslichen Reduktionsmittels enthält.

4. Beschichtungszusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, bei der als Organosilan der Komponente B) Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Isobutyl-, Hexyl- und/oder Octyl-trialkoxysilan enthalten ist.

5. Beschichtungszusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 oder 4, bei der als Bis(silylalkyl)sulfid der Komponente C) Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid (40372-72-3) enthalten ist.

6. Beschichtungszusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, bei der als Metall- oder Halbmetailalkoxid der Komponente A) zumindest teilweise ein Siliziumalkoholat enthalten ist.
7. Beschichtungszusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 6, bei der als Organosilan mit fluorhaltiger Seitenkette der Komponente D) ein Fluoralkylsilan, Perfluorpolyethersilan oder ein (Perfluoralkylamido)alkylsilan enthalten ist.
8. Beschichtungszusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, die als Lösungsmittel Aceton, Butanon, Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol und/oder Mischungen aus diesen enthält.
9. Beschichtungszusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, die eine wässrig verdünnte Säure zur Katalyse der Hydrolyse und Kondensation enthält.
10. Verfahren zur Herstellung einer Schutzschicht auf einer Metalloberfläche durch Auftragen und Trocknen einer Beschichtungszusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 auf der Metalloberfläche.
11. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem die aufgetragene Beschichtungszusammensetzung bei einer Temperatur über 90°C ausgehärtet wird.
12. Verwendung einer Beschichtungszusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung einer Schutzschicht auf einer Metalloberfläche.
13. Verwendung eines Bis(silyl-organo)sulfids als Haftvermittler zwischen einer metallischen Festkörperoberfläche und Polysiloxan.

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -